

« Composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène, procédé de préparation d'un tel composé ainsi que dispositif renfermant celui-ci »

La présente invention concerne un composé réactif susceptible d'avoir deux fonctions complémentaires, à savoir d'une part détecter
5 la présence d'oxygène par un changement de couleur net, visible à l'œil nu comme avec un spectrophotomètre, et d'autre part absorber chimiquement et irréversiblement l'oxygène contenu dans une enceinte close.

Des systèmes indicateurs d'oxygène ont été abondamment décrits dans la littérature ; ils mettent généralement en œuvre un colorant
10 qui change de teinte en fonction de son niveau d'oxydation associé à un réducteur pour maintenir la forme réduite du colorant en absence d'oxygène (documents DE-30 25 264, JP-62 183 834, WO-93/24820, WO-98/03866...).

Le réactif indicateur d'oxygène peut être sous forme d'encre
15 (documents DE-30 25 264, JP-62 183 834), inclus dans un thermoplastique (document WO-2003/00557), emballé entre des matériaux perméables à l'oxygène (document WO-93/24820) ou encore inclus dans un milieu amorphe (document FR-2 710 751).

Les spécialistes ont parallèlement déjà proposé une large
20 gamme de dispositifs absorbeurs d'oxygène qui sont utilisés dans de nombreux domaines de la technique parmi lesquels on peut à titre d'exemple mentionner les industries agroalimentaires notamment pour la réalisation d'emballages permettant la conservation d'aliments sous atmosphère inerte, les industries pharmaceutiques, pour la conservation de préparations à usage médical, ou de manière plus générale tous les domaines nécessitant une atmosphère dépourvue d'oxygène ou à faible teneur en
25 oxygène.

Ces différents systèmes ont un inconvénient en commun, lié au fait que le réactif indicateur et/ou absorbeur est sujet à des phénomènes de migration, ce qui peut être très gênant, en particulier dans le cadre d'applications rattachées au domaine alimentaire ou pharmaceutique.
30

Dans ce contexte, la présente invention a pour objet de proposer un composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène dans lequel le réactif indicateur est lié de façon irréversible à un support solide, de sorte qu'il ne risque pas d'être exposé à des phénomènes de migration et en outre pouvant être obtenu à partir de produits non toxiques disponibles dans le commerce.
35

Ce composé réactif est caractérisé en ce qu'il est constitué par un complexe moléculaire dérivé métallique/ligand changeant de couleur en fonction du degré d'oxydation du métal et relié à la surface d'un support solide par une liaison covalente.

5 Compte tenu du fait que les molécules actives du composé réactif conforme à l'invention sont fixées sur un support, constituant ainsi un matériau hybride, celles-ci ne peuvent pas migrer par contact dans une autre substance.

10 Selon l'invention, le complexe moléculaire est de préférence relié à la surface du support par l'intermédiaire d'un dérivé d'une chaîne organique de liaison.

15 Un telle chaîne renferme d'une part une première fonction ou fonction de greffage permettant sa fixation sur le support, et d'autre part une seconde fonction ou fonction de coordination adaptée pour réaliser un couplage avec une entité moléculaire de condensation associée pour former le ligand qui permet la complexation du dérivé métallique.

20 La figure jointe en annexe est un schéma illustratif de la configuration du composé réactif conforme à l'invention et de son changement de couleur suite à une réaction chimique du dérivé métallique qu'il contient avec l'oxygène.

25 Un tel composé réactif est constitué par un complexe dérivé métallique 1 / ligand 2 relié à la surface d'un support 3 par l'intermédiaire d'un dérivé d'une chaîne organique de liaison 4 qui constitue en fait un bras permettant de fixer la partie fonctionnelle 1, 2 du composé réactif au support 3.

30 Le composé réactif conforme à l'invention est donc constitué par un complexe organique moléculaire sensible à l'oxygène solidement fixé par des liaisons chimiques covalentes à la surface d'un support qui conserve ses propriétés mécaniques mais prend la couleur de ce complexe, cette couleur étant modifiée lorsqu'il est exposé à une atmosphère contenant de l'oxygène.

 La vitesse de ce changement de couleur dépend de la température ainsi que de la pression partielle en oxygène et du degré d'humidité de l'atmosphère considérée.

35 Utilisé seul ou en combinaison avec d'autres absorbeurs d'oxygène, ce composé réactif permet de détecter la présence d'oxygène et d'absorber l'oxygène présent dans une enceinte.

Selon l'invention le ligand peut avantageusement comporter une chaîne hétéroatomique le cas échéant substituée renfermant deux groupes fonctionnels imine conjugués et dans laquelle au moins deux atomes d'azote dont l'un appartient à un noyau pyridine ou analogue sont
5 séparés par deux atomes de carbone.

Selon l'invention un noyau analogue à un noyau pyridine peut à titre d'exemple être un noyau pyridine substitué ou un système polycyclique contenant au moins un noyau pyridine.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention la
10 fonction de coordination de la chaîne organique de liaison est une fonction amine, notamment une fonction amine primaire.

L'entité moléculaire de condensation peut quant à elle avantageusement être constituée par le 2-pyridine carboxaldéhyde, l'acide 2-pyridine carboxylique ou son chlorure.

15 Selon cette caractéristique le ligand est donc constitué par un composé résultant de la condensation du 2-pyridine carboxaldéhyde, ou de l'acide 2-pyridine carboxylique ou de son chlorure avec la fonction amine de la chaîne organique de liaison.

Une telle condensation peut en effet conduire à la formation
20 de ligands azotés bidentés, tridentés ou tétradentés capables de complexer de nombreux métaux de transition et leurs dérivés.

De tels complexes peuvent, en présence d'oxygène prendre une couleur intense caractéristique du degré d'oxydation du métal.

Conformément à l'invention, le dérivé métallique doit être
25 choisi de sorte qu'au sein de celui-ci, le métal se trouve dans un bas degré d'oxydation et soit ainsi capable de réagir avec l'oxygène.

A titre d'exemple, ce dérivé métallique peut avantageusement être choisi dans le groupe formé par CuCl, [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆], AgNO₃, et FeSO₄.

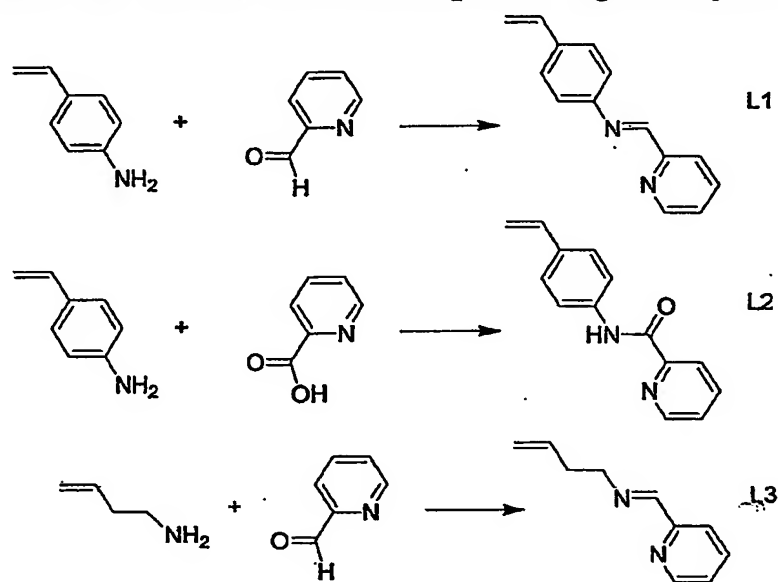
30 Dans le dérivé métallique [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆] le contre-anion PF₆ peut être remplacé par tout autre contre-anion faiblement coordonnant tel que BF₄ ou CF₃OSO₂.

Selon une première variante de l'invention, le support est un support polymère organique tel que des billes de polystyrène ou d'un
35 copolymère à base de polystyrène et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction alcène.

A titre d'exemple les réactions ci-dessous constituent trois exemples de préparation de ligands L1, L2, L3 à partir de chaînes organi-

ques de liaison disponibles dans le commerce, et renfermant d'une part une fonction alcène permettant leur fixation sur un support polymère organique par copolymérisation et d'autre part une fonction amine primaire susceptible de réagir par condensation avec le 2-pyridine carboxaldéhyde ou l'acide 2-pyridine carboxylique.

Les complexes moléculaires obtenus après réaction du ligand avec un dérivé d'un métal de transition, possèdent une bande d'absorption métal-ligand intense dans le domaine du visible. La couleur de cette bande est souvent caractéristique du degré d'oxydation du métal.



Par ailleurs, des billes de polystyrène fonctionnel possédant une ou plusieurs fonctions amine primaire et/ou une ou plusieurs fonctions amine secondaire qui sont disponibles dans le commerce peuvent constituer un support facile d'emploi.

Selon une seconde variante de l'invention le support est un support minéral tel que des billes d'un verre minéral et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction trialkoxysilane, notamment triméthoxysilane.

Le support est de préférence constitué par un oxyde métallique activé tel que TiO₂, ZrO₂, ou de préférence SiO₂ ou Al₂O₃ qui correspondent à des oxydes peu coûteux, totalement exempts de toxicité et en outre disponibles dans le commerce sous une large gamme de qualité.

Un tel support peut avantageusement se présenter sous forme de billes vitreuses pouvant avoir différentes granulométries θ à titre d'exemple $60 < \theta < 200 \mu\text{m}$ ou $200 < \theta < 500 \mu\text{m}$.

Selon cette variante de l'invention la chaîne organique de
5 liaison peut quant à elle être choisie avantageusement dans le groupe formé par les 3-aminopropyltriméthoxysilane, N-[3-(triméthoxysilyl)-propoyl]éthylène-diamine et 3-(2-(2-amino)éthylamino)propyl-triméthoxy-silane.

L'invention se rapporte également à un procédé de prépara-
10 tion d'un composé réactif du type susmentionné relié à la surface d'un support minéral.

Selon l'invention, un tel procédé est caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

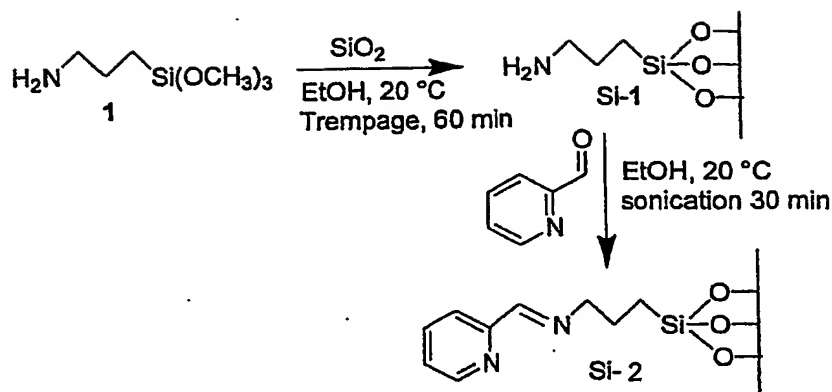
- activation du support par trempage dans une solution acide, lavages
15 puis séchage à l'air,
- greffage de la chaîne organique de liaison sur le support activé par trempage dans l'éthanol à température ambiante,
- synthèse in situ du ligand par addition de l'entité moléculaire de con-
densation à la chaîne organique préalablement greffée sur le support
20 activé ou non, à température ambiante et en milieu éthanol, et
- coordination du dérivé métallique sur le ligand ou métallation par trempage dans une solution d'éthanol à température ambiante sous atmosphère inerte.

Il est à noter que les étapes de greffage de la chaîne organi-
25 que de liaison sur le support activé et de synthèse in situ du ligand sont en fait indissociables et peuvent être mises en œuvre dans un sens ou dans l'autre, ce qui signifie que le support activé peut être introduit dans le milieu réactionnel avant ou après l'entité moléculaire de condensation.

Le procédé conforme à l'invention présente l'avantage de
30 pouvoir être mis en œuvre à l'air, à l'exception de la dernière étape de métallation qui nécessite une atmosphère inerte, ce, bien que le composé réactif finalement obtenu soit destiné à réagir avec l'oxygène.

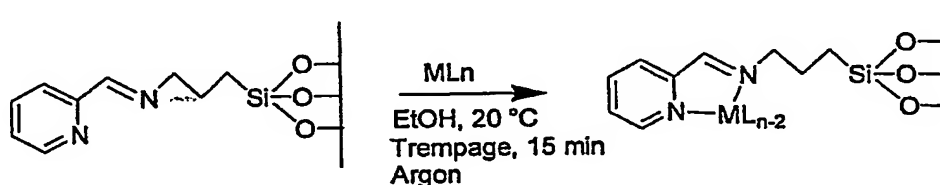
Dans l'exemple de réalisation dans lequel le support est
constitué par des billes de silice et la chaîne organique par du 3-
35 aminopropyl triméthoxysilane le greffage de la chaîne organique de liaison sur le support activé et la synthèse in situ du ligand peuvent être schématisés comme ci-dessous :

6

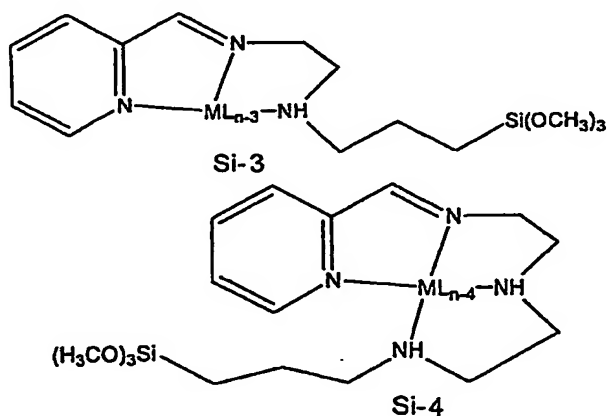


Le procédé conforme à l'invention permet ainsi d'obtenir une chaîne Si-1 greffée sur le support, puis, après addition de 2-pyridinecarboxaldéhyde et agitation à l'aide d'un bain d'ultrasons (sonication), un composé Si-2 constitué par le ligand greffé sur le support activé par un dérivé de la chaîne organique.

Dans le cas d'un dérivé métallique ML_n l'étape finale de métallation peut quant à elle être schématisée comme ci-dessous.



Les composés Si-3 et Si-4 représentés ci-dessous correspondent à d'autres exemples de structures de complexes greffés conformes à l'invention obtenues à partir de chaînes organiques constituées par la N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine ou le 3-[2-(2-amino)éthyl-amino]propyl-triméthoxysilane.



Les différentes étapes du procédé conforme à l'invention seront illustrées plus en détails par les exemples suivants.

Exemple 1 : Activation du support.

Dans un erlenmeyer contenant un litre d'acide sulfurique
5 10 N sont introduits progressivement 50 g (0,238 mole) de persulfate d'ammonium sous agitation magnétique. Cette solution une fois refroidie à 20°C est versée dans un bécher contenant 250 g de silice. Après homogénéisation la silice est laissée tremper une heure. Après filtration sur büchner, la silice est rincée 5 fois avec 100 ml d'eau et ensuite 5 fois avec
10 100 ml d'eau distillée.

La silice ainsi activée est séchée sous vide à 20°C pendant 30 minutes minimum, puis à 120°C en étuve durant 3 heures minimum.

Exemple 2 : Réaction de greffage : préparation de Si-2.

Dans un bécher, le 3-aminopropyltriméthoxysilane
15 (186,5 µl, 1 mmole) est mis en solution dans un excès d'éthanol (30 ml), puis 1 g de silice fine activée est introduit directement dans le milieu réactionnel. La solution est laissée au repos à 20°C pendant une heure. Un équivalent de la 2-pyridine carboxaldéhyde (96,5 µl, 1 mmole) est ensuite ajouté à la solution et le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un
20 bain d'ultrasons pendant 30 minutes.

Enfin, le support est récupéré par filtration sur büchner et rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml) puis à l'éther (3 fois 20 ml). La silice greffée est laissée sécher sous vide durant 15 minutes à 20°C. Taux de greffage : 0,82 mmole/g.

25 **Exemple 3 : Réaction de greffage : préparation de Si-2.**

Dans un bécher, la 2-pyridine carboxaldéhyde (96,5 µl, 1 mmole) est mise en solution dans l'éthanol (30 ml), puis un équivalent du 3-amino-5-pyridinetriméthoxysilane (136,5 µl, 1 mmole) est ajouté à la solution et le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant
30 30 minutes. Le support est ensuite introduit directement dans le milieu réactionnel. Deux techniques ont alors été employées :

⇒ Soit le mélange est laissé au repos pendant 18 heures à 20°C (méthode de trempage).

⇒ Soit le mélange est agité à l'aide d'un bain d'ultrasons durant
35 30 minutes à 20°C.

Après greffage, le support est filtré, rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml) puis à l'éther (3 fois 20 ml). Il est finalement séché à l'air libre durant 30 minutes. Il est à noter que les billes initialement blanches pren-

nent après le greffage une teinte jaunâtre, caractéristique de l'imine. Taux de greffage : 0,79 mmole/g

Exemple 4 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (30 ml), puis CuCl (99 mg, 1 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavage à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : 0,76 mmole/g

Exemple 5 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (0,200 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (10 ml), puis $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ (0,074 g, 0,2 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavage à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 mn, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : 0,80 mmole/g

Exemple 6 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (0,200 g) est mis en suspension dans un mélange eau/éthanol désaéré (50 :50, 20 ml), puis FeSO_4 (0,056 g, 0.2 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavage à l'éthanol (3 fois 20 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : non déterminé.

Exemple 7 : Réaction de métallation de Si-2.

Dans un tube de Schlenk, à 20°C, le ligand greffé (0,200 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (20 ml), puis AgNO_3 (0,339 g, 0,2 mmole) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavage à l'éthanol (3 fois 20 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : non déterminé

Exemple 8 : Réaction de greffage : préparation de Si-3.

Dans un Becher, à température ambiante, 1,85 ml de N-(3-(triméthylsilyl)-propyl)éthylènediamine est mis en solution dans un excès d' éthanol (environ 150 ml) puis 10 g de silice activée avec le mélange est

laissé au repos une heure. 1 ml de 2-pyridinecarboxaldéhyde est ajouté à la solution et le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un bain d'ultrasons pendant 30 minutes. Enfin le support est isolé par filtration sur Büchner et rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml), puis à l'éther (3 fois 20 ml). La silice greffée est séchée sous vide durant 15 minutes à 20°C. Taux de greffage : 0,65 mmole/g.

Exemple 9 : Réaction de greffage : préparation de Si-4.

Dans un Becher, à 20°C, 1,85 ml de 3-[2-(2-aminoethylamino)éthylamino]propyltrimethoxysilane, 150 ml d'éthanol et 10 g de silice activée sont successivement introduits. Le mélange est laissé au repos une heure. Ensuite, 1 ml de 2-pyridine-carboxaldéhyde est ajouté à la solution et le mélange réactionnel est agité à l'aide d'un bain d'ultrasons pendant 30 minutes. Enfin le support est récupéré par filtration sur Büchner et rincé à l'éthanol (3 fois 20 ml), puis à l'éther (3 fois 20 ml). La silice greffée est séchée sous vide durant 15 minutes à 20°C. Taux de greffage : 0,60 mmole/g.

Exemple 10 : Réaction de métallation de Si-3.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (30 ml), puis CuCl (0,100 g) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé puis séché sous vide (2 h 30 min, 20°C). Taux de métallation : 0,80 mmole/g.

Exemple 11 : Réaction de métallation de Si-3.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'acétone désaéré (10 ml), puis 0,373 g de $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4][\text{PF}_6]$ sont introduits sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C). Taux de métallation : 0,68 mmole/g.

Exemple 12 : Réaction de métallation de Si-4.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'éthanol désaéré (30 ml), puis CuCl (0,100 g) est introduit sous courant d'argon. Le mélange est maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C) puis conditionné sous atmosphère inerte. Taux de métallation : 0,80 mmole/g.

Exemple 13 : Réaction de métallation de Si-4.

Dans un tube de Schlenck, à 20°C, le ligand greffé (1 g) est mis en suspension dans l'acétone désaéré (10 ml), puis 0,373 g de [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆] sont introduits sous courant d'argon. Le mélange est
5 maintenu 15 minutes sous agitation magnétique. Après filtration et lavages à l'éthanol (3 fois 10 ml), le support est isolé et séché sous vide (2 h 30 min, 20°C). Taux de métallation : 0,70 mmole/g.

La présente invention concerne également un dispositif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène renfermant un composé réactif du type
10 susmentionné.

Un tel dispositif peut avoir diverses configurations sans pour cela sortir du cadre de l'invention et peut à titre d'exemple être constitué par une encre d'imprimerie à laquelle est incorporée le composé
15 réactif ; on peut ainsi obtenir des encres oxychromiques qui changent de couleur au contact de l'oxygène.

De telles encres sont susceptibles de trouver des applications en particulier dans le domaine du marketing ou de la pédagogie.

Ce dispositif peut également prendre la forme d'absorbeurs et/ou d'indicateurs de la présence d'oxygène dans lesquels le composé
20 réactif peut être collé sur un support par un adhésif, ou une colle à température de fusion contrôlée (hot melt) ou encore dispersé dans un polymère puis extrudé, ou encore intégré dans un sachet, dans des systèmes poreux ou entre des films perméables à l'oxygène de façon à se présenter
25 sous la forme d'une étiquette.

Ce dispositif peut également se présenter sous la forme de feuilles d'emballage qui changent de couleur lorsqu'elles sont mises en contact avec une atmosphère contenant de l'oxygène gazeux.

REVENDICATIONS

- 1°) Composé réactif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène, caractérisé en ce qu'
il est constitué par un complexe moléculaire dérivé métallique (1)/ligand
5 (2) changeant de couleur en fonction du degré d'oxydation du métal et relié à la surface d'un support solide (3) par une liaison covalente.
- 2°) Composé réactif selon la revendication 1, caractérisé en ce que
10 le complexe moléculaire est relié à la surface du support par l'intermédiaire d'un dérivé (4) d'une chaîne organique de liaison renfermant d'une part une première fonction ou fonction de greffage permettant sa fixation sur le support, et d'autre part une seconde fonction ou fonction de coordination adaptée pour réaliser un couplage avec une entité moléculaire de condensation associée pour former le ligand qui permet la complexation du dérivé métallique.
15
- 3°) Composé réactif selon la revendication 2, caractérisé en ce que
20 le ligand comporte une chaîne hétéroatomique le cas échéant substituée renfermant deux groupes fonctionnels imine conjugués et dans laquelle au moins deux atomes d'azote dont l'un appartient à un noyau pyridine ou analogue sont séparés par deux atomes de carbone.
- 25 4°) Composé réactif selon la revendication 3, caractérisé en ce que la fonction de coordination de la chaîne organique de liaison est une fonction amine.
- 30 5°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 3 et 4, caractérisé en ce que l'entité moléculaire de condensation est constituée par le 2-pyridine carboxaldéhyde, ou l'acide 2-pyridine carboxylique ou son chlorure.
- 35 6°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le dérivé métallique est choisi dans le groupe formé par CuCl, [Cu(CH₃CN)₄] [PF₆], AgNO₃, et FeSO₄.

7°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support est un support polymère organique tel que des billes de polystyrène ou d'un copolymère à base de polystyrène et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction alcène.

8°) Composé réactif selon la revendication 7, caractérisé en ce que les billes constitutives du support sont des billes de polystyrène fonctionnel possédant une ou plusieurs fonctions amine primaire et/ou une ou plusieurs fonctions amine secondaire.

9°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que le support est un support minéral tel que des billes d'un verre minéral et la fonction de greffage de la chaîne organique de liaison est une fonction trialcoxysilane notamment triméthoxysilane.

10°) Composé réactif selon la revendication 9, caractérisé en ce que la chaîne organique est choisie dans le groupe formé par les 3-amino-propyltriméthoxysilane, N-[3-(triméthoxysilyl)propoyl]éthylènediamine et 3-[2-(2-amino)éthylamino]propyl-triméthoxysilane.

11°) Composé réactif selon l'une quelconque des revendications 9 et 10, caractérisé en ce que le support est constitué par un oxyde métallique activé tel que TiO_2 , ZrO_2 , ou de préférence SiO_2 ou Al_2O_3 .

12°) Procédé de préparation d'un composé réactif selon l'une quelconque des revendications 9 à 11 dans lequel le support est un support minéral, caractérisé en ce qu'il comporte les étapes suivantes :

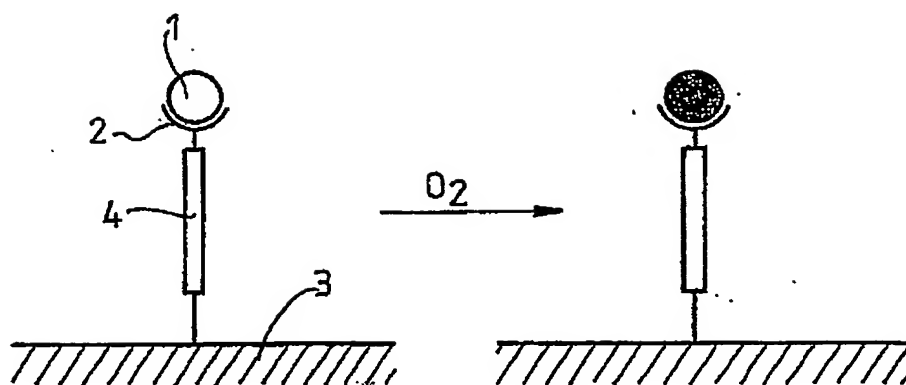
- activation du support par trempage dans une solution acide, lavages puis séchage à l'air,
- greffage de la chaîne organique sur le support activé par trempage dans l'éthanol à température ambiante,

- synthèse in situ du ligand par addition de l'entité moléculaire de condensation à la chaîne organique préalablement greffée sur le support activé ou non à température ambiante et en milieu éthanol, et
- coordination du dérivé métallique sur le ligand par trempage dans une
5 solution d'éthanol à température ambiante sous atmosphère inerte.

13°) Dispositif détecteur et/ou absorbeur d'oxygène,
caractérisé en ce qu'

- il renferme un composé réactif selon l'une quelconque des revendications
10 1 à 12.

1/1



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.